

УДК 661.844.622.096.2

М.А. ЦЕЙТЛИН, В.Ф. РАЙКО, М.Э. ДАССУКИ

АБСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Розглянуто застосування дистиллерної суспензії (відходу) содового виробництва як абсорбенту для вловлювання оксидів сірки зі викидних газів паливовикорисовуючих установок. Досліджено вплив температури, а також витрат суспензії й газу на коефіцієнти масопередачі для провальної тарілки. Оцінено вплив на процес абсорбції діоксиду вуглецю, що протікає паралельно. Отримано розрахункові рівняння для визначення коефіцієнтів масопередачі по діоксидам сірки й вуглецю.

Waste suspension (withdrawal) of soda manufacture application is considered as an absorbent for sulfur oxide absorption from waste gases. Influence of temperature, and also charges of suspension and gas on factors mass transfer for some type of plates is investigated. Influence on process of absorption proceeding in parallel carbon dioxide is appreciated. The settlement equations for definition of mass transfer factors on sulfur and carbon dioxides are received.

1. Введение

Абсорбционная очистка является одним из наиболее распространенных способов снижения концентрации диоксида серы в сбросных газах химических предприятий и топочных газах энергетических котлов до санитарных норм. В качестве абсорбента используют известковую или известняковую суспензии [1], для приготовления которых обычно использует молотый известняк или жженая известь. То есть сырьевые материалы, получение которых требует определенных затрат. С точки зрения снижения затрат на очистку газов от SO_2 представляет интерес использование кальцийсодержащих промышленных отходов, обладающих щелочными свойствами. Одним из таких отходов является так называемая дистиллерная суспензия содового производства – сток, образующийся в результате регенерации аммиака из технологических жидкостей. В описанном ниже лабораторном исследовании изучалась массопередача в процессе абсорбции диоксида серы дистиллерной суспензией на дырчатой противоточной (провальной) тарелке.

2. Методика эксперимента

В опытах, в основном, использовалась дистиллерная суспензия следующего состава (массовая доля в светлой части дистиллерной суспензии, %) CaCl_2 – 9,2; NaCl – 5,4; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 0,16; CaSO_4 – 0,07; H_2O – 85,1; шлам – 2,6. Массовая доля в шламе дистиллерной суспензии: CaCO_3 – 59,6; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 17,4; CaSO_4 – 10,3; MgO – 5,5; SiO_2 – 7,22.

Опыты выполнялись на лабораторной установке, включавшей лабораторный абсорбер диаметром 30 мм, с установленной в нем тарелкой, имевшей 4 отверстия диаметром 10 мм (доля свободного сечения 16 %).

2. Обсуждение результатов опытов

Результаты опытов по исследованию влияния парциального давления диоксида серы на скорость абсорбции представлены на графике рис. 1. Эти опыты проводились при скорости газа, отнесенной к полному сечению абсорбера $w = 1$ м/с и плотности орошения $L = 0,002$ м/с. Как видно из этого рисунка прямая пропорциональность между скоростью абсорбции и среднелогарифмическим парциальным давлением или движущей силой абсорбции (далее для краткости – парциальным давлением) SO_2 в газовой смеси отсутствует. На графике можно выделить 2 участка. Первый, когда парциальное давление не превышает 100 Па, пропорциональность между рассматриваемыми величинами просматривается. Второй – при парциальном давлении SO_2 более 100 Па. Этот участок также может быть представлен прямой линией, но не проходящей через начало координат. Такое поведение рассматриваемой зависимости свидетельствует о том, что в результате увеличения парциального давления SO_2 в газе контроль над скоростью абсорбции переходит от одной стадии процесса к другой.

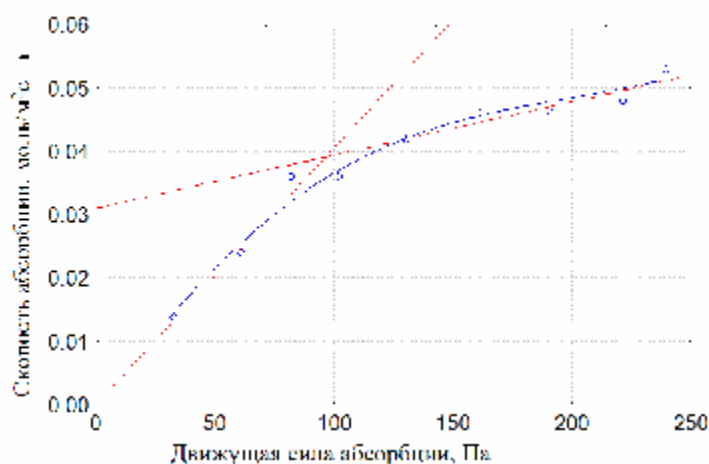


Рис. 1. Зависимость скорости абсорбции диоксида серы дистиллерной суспензией от среднелогарифмического парциального давления SO_2 в газе.

Для того, чтобы разобраться в том, какие это стадии следует обратить внимание на то, что, как показывают простые расчеты, именно при парциальном давлении в газе более 100 – 120 Па скорость абсорбции оказывается выше расхода растворенного гидроксида кальция, поступающего с орошающей жидкостью. При более высоких парциальных давлениях недостаток активного компонента – гидроксида кальция – восполняется за счет растворения этого вещества из шлама. Можно предположить, что взаимодействие абсорбированного диоксида серы с уже растворенным $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протекает много быстрее, чем процесс растворения последнего. Для того, чтобы убедиться в этом были выполнены опыты с дистиллерной суспензией, обогащенной шламом. Результаты этих опытов представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что по мере увеличения концентрации шлама скорость абсорбции SO_2 вначале растет практически пропорционально концентрации шлама, однако при массовой доле более 5 % рост замедляется.

Рост скорости абсорбции в интервале концентраций шлама 2 – 5 % легко объяснить увеличением площади поверхности частиц извести и увеличением скорости их растворения, а снижение этого роста при концентрациях более 5 % тем, что скорость растворения становится сопоставима со скоростью транспорта диоксида серы через газовую пленку и ее растворения в жидкости.

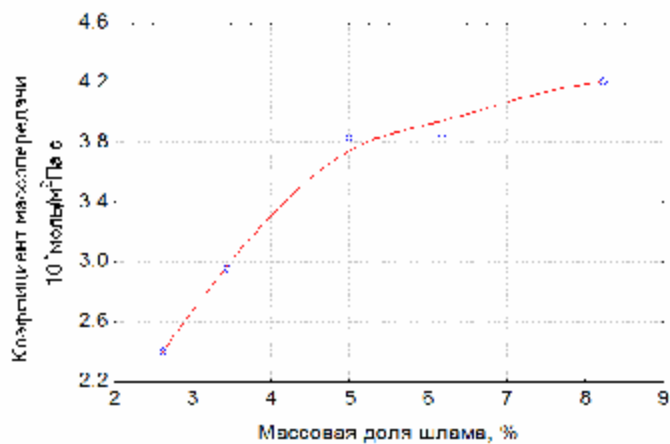


Рис. 2. Зависимость скорости абсорбции SO₂ от массовой доли шлама в дистиллерной суспензии.

Таким образом, опыты с повышенной концентрацией шлама в дистиллерной суспензии подтверждают, что лимитирующей стадией процесса абсорбции диоксида серы дистиллерной суспензией при высоких концентрациях SO₂ является скорость растворения извести.

Для того, чтобы выяснить, какая стадия является лимитирующей до тех пор пока не исчерпан растворимый гидроксид кальция были выполнены опыты по исследованию влияния плотности орошения и скорости газа на коэффициент массопередачи абсорбции диоксида серы.

Результаты этих опытов были обобщены в виде следующего уравнения:

$$K_{r\text{SO}_2} = K_{0\text{SO}_2} \left(\frac{w}{w_0} \right)^{a1} \left(\frac{L}{L_0} \right)^{a2} \quad (1)$$

где $K_{r\text{SO}_2}$ – коэффициент массопередачи по диоксиду серы, моль/м²·с·Па; $w_0 = 1$ м/с; $L_0 = 0,002$ м/с.

Таблица 1.

Значения коэффициентов уравнения (1) при различных парциальных давлениях (p_{SO_2}) SO₂ в газе

Парциальное давление SO ₂ , Па	Значение коэффициентов уравнения (3.4)			F-критерий	СКО, %
	$K_{0\text{SO}_2} \cdot 10^4$	$a1$	$a2$		
$250 < p_{\text{SO}_2} < 270$	2,36	1,07	0,44	37	14
$90 < p_{\text{SO}_2} < 102$	3,89	1,62	незначим	205	11

Из табл. 1 видно, что при низких парциальных давлениях диоксида серы в газе коэффициент массопередачи пропорционален скорости газа в степени 1,62, а влияние плотности орошения не значимо. Это указывает на то, что кинетику массопередачи в этом концентрационном диапазоне определяет сопротивление в газовой пленке. Для того, чтобы убедиться в том, что лимитирующими стадиями абсорбции SO₂ являются диффузионные процессы, а не химическая кинетика были выполнены опыты при различных значениях температуры.

Опыты показали, что значения коэффициента массопередачи колеблются в пределах ошибки эксперимента, и выраженной тенденции изменения коэффициента массопередачи с температурой нет. Таким образом, можно утверждать, что в рассмотренном диапазоне температура не оказывает влияния на коэффициент

массопередачи при абсорбции диоксида серы дистиллерной суспензией, а, следовательно, кинетика процесса определяется диффузионными стадиями.

Чаще всего газовые выбросы, содержащие диоксид серы, образуются в результате сжигания сернистых топлив. Иными словами это отходящие топочные газы паровых котлов и других топочных устройств. Топочные газы всегда содержат диоксид углерода – кислый компонент, который абсорбируется щелочными поглотителями вместе с диоксидом серы. Абсорбция CO_2 , может оказывать влияние на кинетику абсорбции SO_2 и, во всяком случае, снижает абсорбционную емкость поглотителя. В процессе исследования выяснялось, имеется ли взаимная зависимость между кинетическими характеристиками протекающих параллельно процессов абсорбции CO_2 и SO_2 и выполнялась количественная оценка кинетики абсорбции диоксида углерода дистиллерной суспензией на провальных тарелках. Опыты проводились при следующих условиях: скорость газа – 1 м/с; плотность орошения – $0,002 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{с}$; температура – 60°C

Опыты показали, что абсорбция CO_2 не оказывает влияния на абсорбцию SO_2 . Это не удивительно, так как угольная кислота значительно слабее сернистой и, следовательно, это вещество не может конкурировать с диоксидом серы в реакции с активным компонентом – гидроксид ионом. Скорость абсорбции CO_2 с точностью до ошибки эксперимента пропорциональна парциальному давлению этого компонента в газе.

В процессе исследования было также выяснено влияние скорости газа, плотности орошения парциального давления SO_2 в газе и температуры на коэффициент массопередачи по CO_2 . Для уменьшения затрат времени применялся метод планирования эксперимента [ii], по результатам которого были рассчитаны коэффициенты линейной регрессии, отражающей зависимость $K_{\text{гCO}_2}$ от факторов. Оказалось, что значимое влияние на коэффициент массопередачи по диоксиду углерода оказывают только скорость газа и парциальное давление диоксида серы. Экспериментальные данные по влиянию этих факторов на коэффициента массопередачи по CO_2 были обработаны методами нелинейного оценивания. В результате получено следующее уравнение:

$$K_{\text{гCO}_2} = K_{0\text{CO}_2} \left(\frac{w}{w_0} \right)^{a1} \left(\frac{P_1}{P_{1,0}} \right)^{a2} \quad (1)$$

где $K_{\text{гCO}_2}$ – коэффициент массопередачи, моль/с·Па·м²; w – скорость газа в полном сечении аппарата, м/с; P_1 – парциальное давление диоксида серы, Па; $K_{0\text{CO}_2} = 1,21 \cdot 10^{-6}$ моль/с·Па·м²; $w_0 = 1,0$ м/с; $P_{1,0} = 260$ Па; $a1 = 0,686$; $a2 = 0,379$

Остаточная среднеквадратическая ошибка уравнения 13 %, коэффициент корреляции между расчетом и фактическим значением $K_{\text{гCO}_2}$ равен 0,98.

Результаты исследования использованы при разработке системы очистки топочных газов печей огневой кальцинации соды от оксида серы, а также могут быть применены для расчета аппаратов, использующих дистиллерную суспензию для очистки от диоксида серы топочных газов любого происхождения.

Список литературы: . Вилесов Н.Г., Костюковская С.Б. Очистка газовых выбросов.– К.: Техника, 1971.–195 с. 2. . Бондарь А.Г., Статюха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии.– К.: Вища школа, 1976.– 184 с.

Поступила в редколлегию 24.09.2008